http://pmse.scu.edu.cn

植物油基多元醇水性聚氨酯的制备及防污性能

葛 涛[1,2]，刘若玲[2]，罗楚江[2]，游榕泽[2]，路金林[2]，常雪婷[1]，尹衍升[2]，张 怡[2]

（1.上海海事大学 海洋科学与工程学院，上海 201306；2. 广州航海学院 轮机工程学院 海洋严酷环境使役材料与运维装备广东省高校重点实验室，广东 广州 510725）

摘要：传统的高分子防污材料多来源于不可再生、不环保的石化资源，可再生、来源广、价格低廉的植物油基水性聚氨酯的研究多但开发难度相对高，未能广泛应用，因此开发具有高附加值的植物油基材料具有重要的现实意义。文中通过探索不同相对分子质量聚乙二醇单甲醚（MPEG）开环环氧大豆油的反应条件，在植物油脂肪酸侧链上偶联上不同链长的聚乙二醇（PEG）防污基团，通过红外光谱、凝胶渗透色谱及核磁共振谱等表征MPEG的开环效率及产物结构，确定了MPEG开环环氧大豆油的最优开环条件，其羟基与环氧基团摩尔比为1.5:1，滴完ESO继续反应15 min，所得植物油基防污多元醇羟值范围在77.17～120.20 mg KOH/g。然后将其引入聚氨酯结构中，较简单地制备了系列防污植物油基水性聚氨酯乳液。结果表明，该涂层对革兰氏阳性菌和阴性菌以及极易形成生物膜的细菌等均具有良好的防污性能，对生物质资源的高附加值利用具有重要意义。

关键词：环氧大豆油；聚乙二醇甲醚；植物油基；防污多元醇；开环反应；水性聚氨酯

中图分类号：TQ323.8 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）05-0022-09

生活用品、家具建材、生物医用器具及船舶壳体等材料表面极易黏附细菌等微生物，不仅会对材料表面造成污染，甚至严重存在着诱发微生物感染等风险，严重影响人们日常生活及身体健康。当前，治理细菌等微生物污染的有效方法之一是减少微生物在材料表面的黏附以阻断污染途径。聚乙二醇（PEG）及其衍生物能有效降低材料表面因黏附蛋白质而产生的生物污染，且无毒、无抗原性和免疫原性，同时还具有良好的生物相容性，是迄今为数不多、获得美国食品药品监督管理局（FDA）批准可用于人体的聚合物之一。

研究表明，防污基团在大分子链中的运动性对其防污效果影响极大[1]，其悬挂于侧链形成刷状结构的运动性优于嵌入主链的PEG，而且侧链连接基团的柔韧性越好，防污基团运动性越好，越能有效发挥其防污效果，例如醚键的运动性要优于酯键和氨基。目前基于PEG制备表面防污刷的研究很多，例如通过物理吸附、化学吸附、直接共价键连接、嵌段或接枝共聚、活性自由基接枝聚合等将PEG接到各种基材上，形成防污刷状表面。然而一般改性工艺复杂，表面接枝量难以控制，成本较高，而且很难将各种基材都进行防污改性，因此设计一种具有在不损害材料基本性能和使用性能的前提下赋予其表面良好的防污性能，且工艺简单、适用范围广的涂层涂覆在基材表面的方法[2-4]，具有巨大的发展潜力。

聚氨酯(PU)是一种多嵌段聚合物，与大多数材料有很好的相容性，作为涂层已广泛应用于木器涂料、皮革涂料、建筑涂料、汽车涂料、腐蚀保护涂料及生物医用材料领域[5-7]，而且水性聚氨酯相比传统溶剂型聚氨酯，可避免大量有机溶剂的引入，可有效减

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0079
收稿日期：2023-06-28
基金项目：国家自然科学基金青年科学基金资助项目 (52001081, 52071091, 52274296)；广州市基础与应用基础项目 (202201011525)
通讯联系人：张怡，主要从事防污水性涂层研究，E-mail：zhangyizzdx@163.com；
尹衍升，主要从事海洋工程材料研究，E-mail：ysyin@shmtu.edu.cn

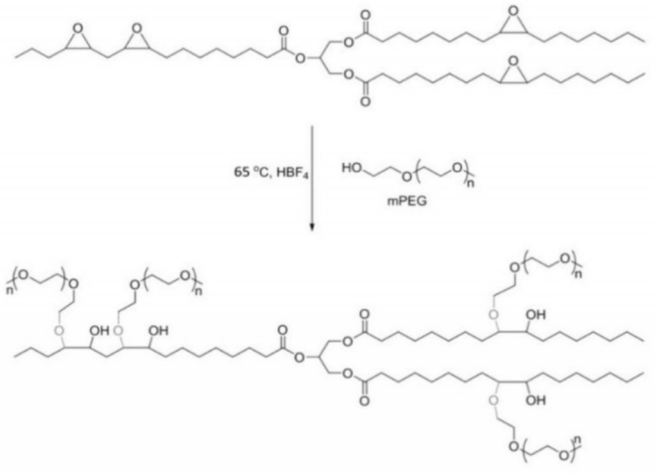


Fig. 1 Synthetic route of plant oil-based antifouling polyols ESO-PEGm

Tab. 1 Theoretical composition, molecular weight of ESO-PEG500 prepared at different reaction time and epoxy/hydroxy mole ratios

Samples	Mole ratio of epoxy/hydroxy	Insulation and reaction time/min	M_n	M_w/M_n
PY2-0	1∶2	0	2271	1.13
PY2-15	1∶2	15	2348	1.18
PY2-30	1∶2	30	2274	1.31
PY1.5-0	1∶1.5	0	2165	1.16
PY1.5-15	1∶1.5	15	2301	1.17

少环境污染和对人体健康的危害[8-10]。因此赋予其防污性能作用意义重大。目前基于PEG的防污聚氨酯,多是通过将PEG作为二元醇直接引入聚氨酯主链[11],这种结构中PEG运动性受限,进而影响其防污活性。或者将其封端引入大分子链末端,但是封端反应引入PEG的量有限,进而影响材料的防污性能。并且以上研究都是基于石油基的多元醇制备防污聚氨酯,据笔者所知,目前还未见基于PEG合成植物油防污多元醇制备防污水性聚氨酯涂层的研究。环氧化的植物油具有甘油三酯结构,脂肪酸链上分别含有多个环氧基团,理论上具备通过开环反应以运动性好的侧链醚键偶联功能基团来构建聚氨酯多元醇的结构基础[12, 13]。我国植物油资源非常丰富,绿色可再生,具有良好的生物安全性和降解性能,为构建防污水性聚氨酯生物医用涂层提供了扎实的基础。

为此,本文通过羟基开环环氧大豆油反应,在植物油脂肪酸侧链上通过醚键偶联上不同长度的PEG防污基团,合成了植物油基防污多元醇(ESO-PEGm,*m*为PEG相对分子质量, Fig.1)。通过结构设计、反应要素优化、合成控制与产物结构分析,采用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、凝胶渗透色谱(GPC)及核磁共振氢谱(^{1}H-NMR)表征了MPEG的开环反应效率及产物结构,再通过滴定得到其羟值,优化PEG开环环氧大豆油的工艺。所得的植物油基防污多元醇可通过简单的方法定量地引入水性聚氨酯侧链中,形成防污表面,在生物医用材料领域有着巨大的发展潜力,可有效提高植物油的高附加值利用。

1　实验部分

1.1　原料与试剂

环氧大豆油(ESO):购于广州海尔马有限公司;

聚乙二醇单甲醚(MPEG-150,MPEG-350,MPEG-500,MPEG-750):上海市麦克林生化科技有限公司;50%四氟硼酸水溶液(HBF_4)、2,2-二羟甲基丙酸(DMPA):上海阿达玛斯试剂有限公司;标准KOH滴定液(0.5 mol/L):厦门海标科技有限公司;无水乙醇、乙酸酐、吡啶、三乙胺、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI):上海阿拉丁生化科技股份有限公司;二月桂酸二丁基锡(DBTDL):天津福晨化学厂。

1.2 制备方法

1.2.1 ESO-PEG500的合成:将过量的MPEG 500加入到三颈圆底烧瓶中,在0.2%HBF_4催化,65 ℃恒温油浴环境下,逐滴滴入环氧大豆油。继续反应0~120 min后,将反应产物溶于少量乙酸乙酯中,加入大量饱和食盐水萃取纯化,纯化结束后用无水硫酸镁干燥,过滤旋蒸得到纯化产物。MPEG500开环环氧大豆油开环反应的实验配方及反应时间如Tab.1所示。用不同配方和工艺制得的防污多元醇分别命名为PYn-T,其中n为羟基和环氧基团摩尔比(1.5或2),T为滴完ESO后继续反应的时间(0 min,15 min,30 min,60 min,120 min)。通过FT-IR,^{1}H-NMR和GPC表征产物的特征官能团,确定产物开环程度及反应开环效率。探究不同反应时间、羟基过量不同比例(羟基与环氧基团摩尔比为((1.5～2):1),产物的开环程度及相对分子质量变化,确定最佳开环反应时间及原料比例,滴定其羟值。

1.2.2 酸值、羟值滴定:根据AOCS Official Method Te1a-64法对样品中的羧基进行测定。具体操作如下:向锥形瓶中加入1 g内乳化剂和15 g无水乙醇并溶解,加入3~5滴酚酞指示剂,然后用0.5 mol/L氢氧化钾溶液滴定。

根据Unilever法对试样中的羟基含量进行测定。具体操作如下:向锥形瓶中加入10 g乙酸酐和吡啶混合物(质量比为1:9)及1.0 g多元醇;混合物在90~100 ℃反应1 h后,加入25 mL吡啶和10 mL去离子水;继续反应20 min后,产物在酚酞为指示剂下用0.5 mol/L氢氧化钾溶液滴定。空白测定以相似的步骤进行。

从上述实验得出MPEG开环环氧大豆油的优化工艺,然后分别采用MPEG 150,MPEG 350及MPEG 750开环ESO。通过FT-IR、^{1}H-NMR和GPC表征产物的特征官能团,并滴定羟值。

1.2.3 防污植物油基水性聚氨酯(PEGPU)的合成:将IPDI、防污多元醇ESO-PEG 500与DMPA按照一定摩尔比在78 ℃混合并分散均匀,预聚10 min,再加入DBTDL催化剂(18 μL),反应1~2 h,至预聚物黏度变大,然后加入丁酮(40%固含量)稀释,继续反应1~2 h,反应完毕后冷却至室温,加入一定比例的三乙胺(中和度97%)进行中和,中和30 min后加入一定量的去离子水(15%固含量)乳化2 h,结束后,通过旋转蒸发去除溶剂,得到防污植物油基水性聚氨酯乳液。将所得乳液倒入四氟模具中,室温放置1 d,60 ℃烘箱烘干3 d,60 ℃真空烘箱烘干2 d,得到防污植物油基水性聚氨酯涂膜。

1.3 测试与表征

1.3.1 傅里叶变换红外光谱分析:将制备的产物在真空烘箱60 ℃干燥24 h,取20 mg于1.5 mL离心管中,加入0.5 mL乙酸乙酯溶解。将样品稀释液用毛细管移取少量于KBr盐片中,在钨丝灯下烘干,通过Nicolet iS10红外光谱仪(美国赛默飞世尔科技公司)收集600~4000 cm^{-1}范围内的谱图,分辨率为4 cm^{-1},得到开环产物的红外光谱图。

1.3.2 核磁共振氢谱分析:称取产物40 mg,以氘代氯仿($CDCl_3$)为溶剂加入600 μL,进行核磁分析。核磁共振氢谱(400 MHz) 采用德国Bruker AV 600核磁共振仪进行分析。

1.3.3 凝胶渗透色谱分析:采用日本岛津公司的Prominence GPC系统测定样品相对分子质量。系统配备RID-10A示差折光检测器以及Shodex KF804L和KF802.5色谱柱。以四氢呋喃为流动相,流速和柱温分别为1.0 mL/min和40 °C。以聚苯乙烯为标准样。

1.3.4 水性聚氨酯乳液稳定性:使用上海托莫斯科学仪器公司的Tomos 3-18离心机,以3000 r/min的速度离心样品30 min来表征水性聚氨酯乳液的稳定性。

1.3.5 粒径分布和Zeta电位:用英国马尔文仪器有限公司的Zeta-sizer Nano ZSE测量水性聚氨酯乳液的粒径分布和Zeta电位,在测试前将样品稀释至质量分数约0.01%。

1.3.6 热重分析(TGA):采用德国NETZSCH公司的

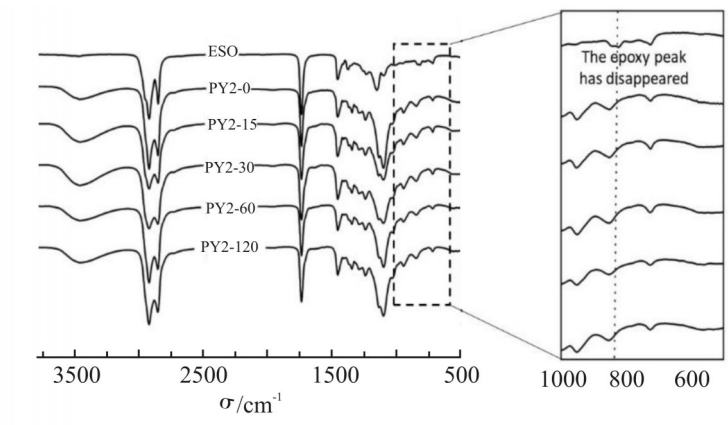


Fig. 2 FT-IR spectra of ESO-PEG500 prepared for different reaction time (0~120 min) with the same epoxy/mole ratio of 1:2

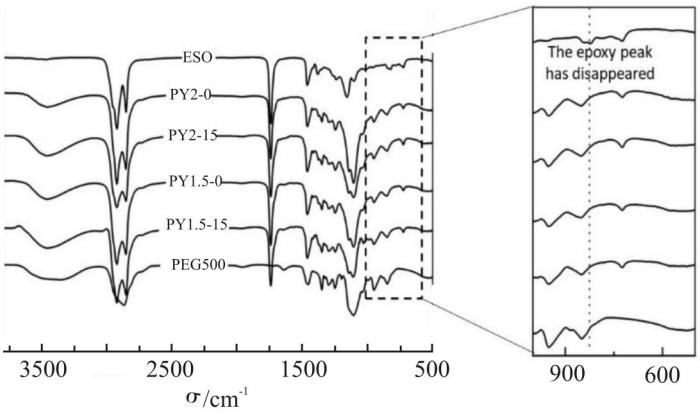


Fig. 3 FT-IR spectra of ESO-PEG500 prepared for different reaction time (0~30 min) and epoxy/hydroxy mole ratios (1:1.5 and 1:2)

STA499C热分析仪进行。样品在氮气下以10 ℃/min的速率从室温加热至700 ℃。在测试中使用8～10 mg样品,并且样品在60 ℃干燥超过12 h。

1.3.7 力学性能测试:采用日本岛津公司Shimadzu AGS-X万能拉力试验机进行测定。十字头速度为100 mm/min。样品规格为长25 mm、宽10 mm。以至少3个平行样品的平均值来得到最终的拉伸强度和断裂伸长率。

1.3.8 抗菌和抗粘试验:抗菌和抗粘表征根据文献中的摇瓶法进行[14,15]。将能够产生物被膜的细菌(*S. aureus* M4,*S. aureus* S45,*E.coli* DH5α/p253)培养至生长对数期(OD_{600}~0.5)后稀释100倍,制得10^6 CFU/mL菌液。分别取5 mL各菌液加至康宁6孔板每孔中,小心用无菌镊子将1 cm^2不同植物油基水性聚氨酯膜材料、Nylon(本实验室用于接合转移实验的0.22 μm尼龙材质微孔滤膜))加至相应的菌液中,37 ℃静置培养24 h。使用无菌PBS缓冲溶液将4种材料清洗3遍并将其转移至另一无菌EP管,再加入5 mL无菌PBS,超生清洗30 min,将黏附于各材料上的细菌洗脱至PBS,并经10倍倍比稀释后,将各梯度稀释液滴板于MH琼脂培养基。将平板放置于37 ℃恒温培养箱培养15 h,观察并计数。

2 结果与讨论

2.1 ESO-PEGm的合成及表征

为了研究反应时间和化学计量对最防污多元醇结构的影响,选择了5个反应时间(0 min,15 min,30 min,60 min和120 min),2种化学计量比,不同羟基与环氧基团摩尔比(1.5:1,2:1)的样品进行分析。Fig.2和Fig.3为开环反应中不同羟基与环氧基团摩尔比和不同反应时间下合成的植物油基多元醇的红外谱图。可以看到,滴完环氧大豆油(30 min滴完)0 min后,在823 cm^{-1}附近的环氧基团振动特征峰逐渐

减弱并消失[14]，表面环氧已经被开环；2800~2900 cm^{-1}处的甲基和亚甲基峰增强，1100 cm^{-1}的醚键峰也大幅度增强，这是开环后MPEG接到ESO脂肪酸链上引起的。Fig.3为合成的植物油基多元醇的结构和^{1}H-NMR谱图，当羟基与环氧基团摩尔比为2:1时，滴完环氧大豆油0 min后，2.8~3.2 mg/L的环氧基团特征峰已经消失[12,15]。在3.4 mg/L和3.5 mg/L出现了MPEG500的甲氧基O—$\underline{CH_3}$特征峰和$\underline{CH_2CH_2}$—O特征峰，证明环氧已经完全被MPEG500开环。当羟基与环氧基团摩尔比为1.5:1时，滴完环氧大豆油0 min后，还有少量环氧基团存在，继续反应15 min后，环氧基团特征峰消失，证明环氧已经完全被MPEG500开环。

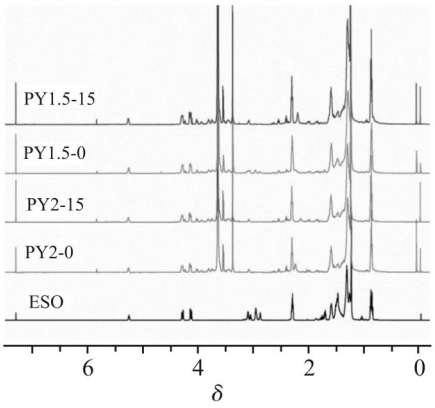


Fig. 4 ^{1}H- NMR spectra of ESO- PEG500 prepared for different reaction time (0~30 min) and epoxy/hydroxy mole ratios (1: 1.5 and 1:2)

Fig. 4为合成的植物油基多元醇的结构和^{1}H−NMR谱图。当羟基与环氧的摩尔比为2:1时，滴完环氧大豆油0 min后，2.8~3.2 mg/L的环氧基团特征峰已经消失[12,15]。在3.4 mg/L和3.5 mg/L出现了MPEG500的甲氧基O—$\underline{CH_3}$特征峰和$\underline{CH_2CH_2}$—O特征峰，证明环氧已经完全被MPEG500开环。当羟基与环氧基团摩尔比为1.5:1时，滴完环氧大豆油0 min后，还有少量环氧基团存在，继续反应15 min后，环氧基团特征峰消失，证明环氧已经完全被MPEG500开环。

采用凝胶色谱测试了不同反应时间合成的植物油基多元醇的相对分子质量，结果如Fig.5所示。相比于MPEG和环氧大豆油的峰，所有产物峰均变宽并且向低的保留时间移动，其中PY1.5-0相比其它样保留时间更长，表明其相对分子质量最小（Tab.1），这是由于还有部分环氧基团没有被MPEG500开环，这和核磁结果一致。GPC结果和FT-IR，^{1}H-NMR同时证明，羟基与环氧基团摩尔比为2:1时，滴完ESO，即可反应完全，当羟基与环氧基团摩尔比为1.5:1时，滴完ESO继续反应15 min，环氧基团才能被完全开环。

羟值滴定得到的产物的羟值和酸值分别为82.82 mg KOH/g和0.72 mg KOH/g，最终计算实际羟值为83.54 mg KOH/g，理论羟值为77.66 mg KOH/g，可见误差不大，证明MPEG成功接入ESO分子链中。

综上所述，最佳合成工艺为羟基与环氧基团摩尔比为1.5:1，滴完ESO继续反应15 min。

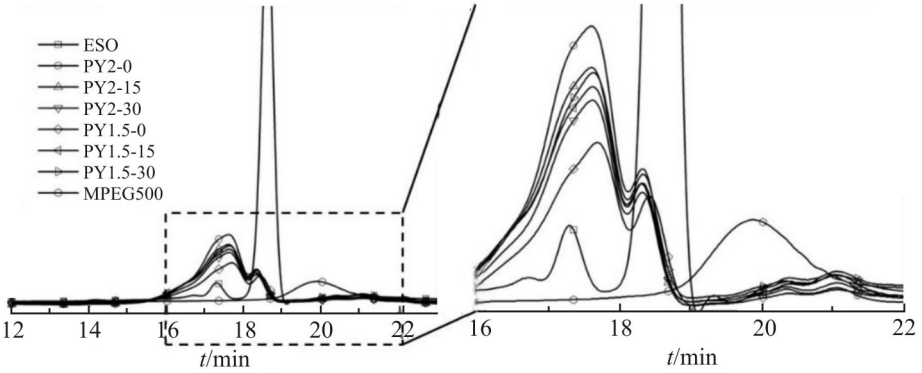


Fig. 5 GPC spectra of ESO-PEG500 prepared for different reaction time (0~30 min) and epoxy/hydroxy mole ratios (1:1.5 and 1:2)

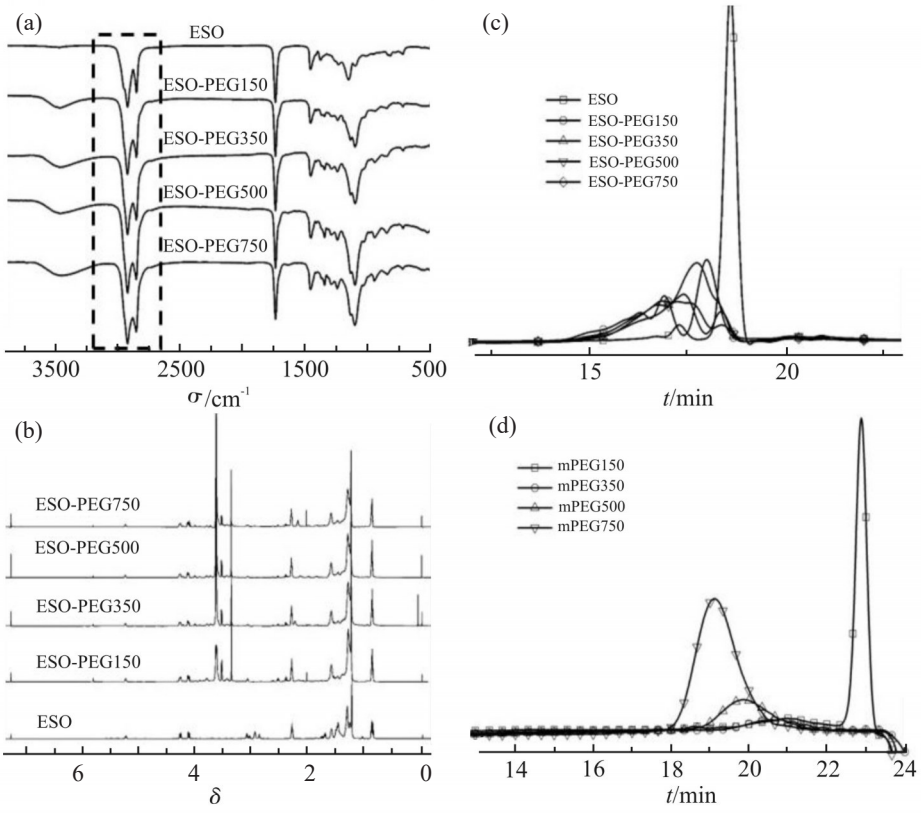


Fig. 6 (a) FT-IR, (b) ^{1}H-NMR and (c) GPC spectra of ESO-PEGm, and (d) GPC spectra of MPEGm

Tab. 2 OH number of ESO-PEGm polyols

Samples	Tested OH number /(mg KOH·g^{-1})	Theoretical OH number /(mg KOH·g^{-1})
ESO-PEG 150	120.20	150.64
ESO-PEG 350	100.94	98.01
ESO-PEG 500	83.54	77.66
ESO-PEG 750	77.17	57.70

2.2　不同PEG链长防污多元醇的合成及表征

采用其它相对分子质量的聚乙二醇单甲醚（MPEG150，MPEG350和MPEG750），以羟基与环氧摩尔比为1.5:1，滴完ESO继续反应15 min的优化工艺进行开环反应，合成侧链悬挂不同长度PEG链的植物油基多元醇，Fig.6为所得产物的红外、核磁及GPC谱图。同样的，所有样品在823 cm^{-1}附近的环氧基团振动特征峰消失，2800~2900 cm^{-1}处的甲基和亚甲基峰增强，1100 cm^{-1}的醚键峰也大幅度增强，证明MPEG成功开环环氧，偶联到ESO脂肪酸链上。^{1}H-NMR谱图中，所有样品在2.8~3.2 mg/L的环氧基团特征峰消失，在3.4 mg/L和3.5 mg/L出现了MPEG的甲氧基O—$\underline{CH_3}$特征峰和$\underline{CH_2CH_2}$—O特征峰，同样也证明了环氧已经完全被MPEGm开环。此外，凝胶色谱测试了不同MPEGm开环ESO的植物油基多元醇的相对分子质量，结果如Fig.6(c)所示。所有产物峰均变宽并且向低的保留时间移动，MPEG相对分子质量越大，所得产物峰保留时间越低，表明其相对分子质量越大，这和红外、核磁结果一致，证明不同PEG链长防污多元醇的成功合成。羟值滴定结果表明，滴定得到的产物的羟值和酸值分别为82.82 mg KOH/g和0.72 mg KOH/g，最终计算实际羟值为83.54 mg KOH/g，理论羟值为77.66 mg KOH/g，误差不大，证明MPEG成功接入ESO分子链中。

2.3　防污植物油基水性聚氨酯的性能

采用ESO-PEG500初步合成了一批防污水性聚氨酯乳液，其乳液粒径在27.64~47.65 nm之间，随着ESO-PEG500含量增多，亲水扩链剂含量减少，粒径逐渐增大(Tab.3, Fig.7(a))；聚氨酯涂膜拉伸强度为

Tab. 3 Theoretical composition, particle size, zeta potential, storage life, tensile strength and elongation at break of PEGPU samples

Samples	Mole ratio of IPDI/ ESO-PEG500/ DMPA	Size/nm	Zeta potential /mV	Storage life /month	Tensile strength /MPa	Elongation at break/%
PEGPU1	1.85:0.84:1.00	22.64 ± 0.13	-31.2 ± 2.8	>12	8.1±2.0	227.9±23.4
PEGPU2	2.01:1.00:1.00	29.82 ± 0.82	-38.3 ± 9.6	>12	3.7±1.0	199.7±36.8
PEGPU3	2.46:1.45:1.00	47.65 ± 1.34	-49.4 ± 4.8	>12	1.8±0.5	203.1±9.54

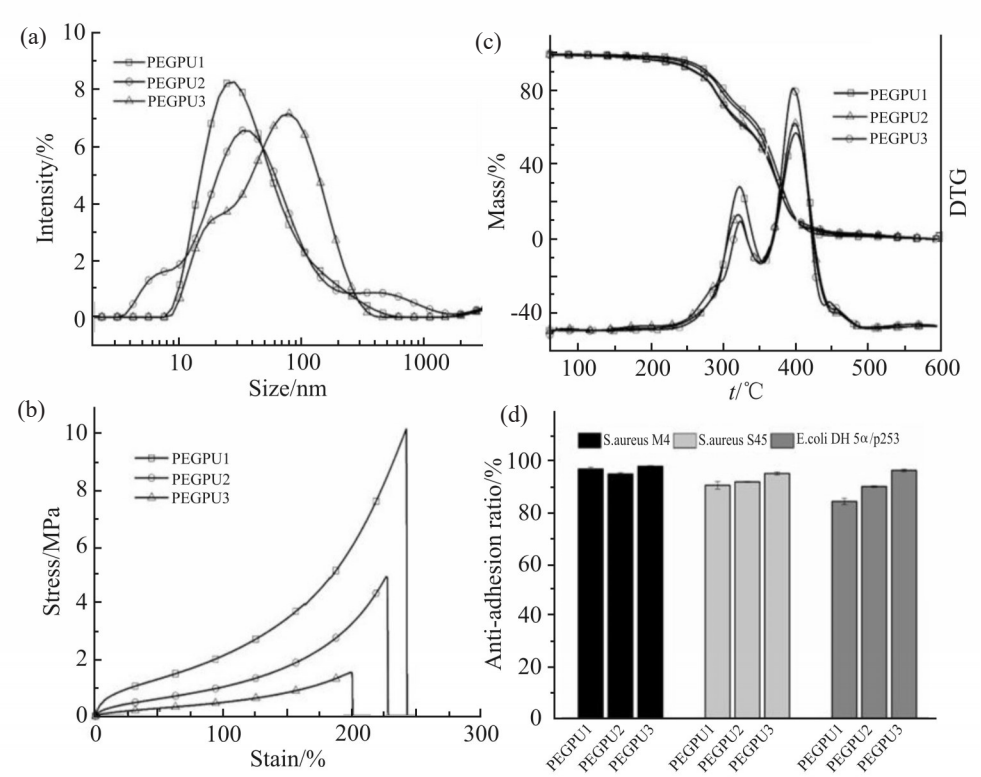


Fig. 7 (a)Particle size distribution of PEGPU emulsions, (b) stress-strain curves, (c) TGA and their derivative curves, and (d) anti-adhesion ratio against bacteria for PEGPU films

1.8~8.1 MPa，引入ESO-PEG500越多，涂膜拉伸强度越小(Fig.7(b))，这是因为随着ESO-PEG 500引入，水性聚氨酯大分子链侧链悬挂大量长PEG链，导致聚氨酯强度降低。此外，根据不同含量PEG的水性聚氨酯膜热失重曲线及其导数曲线(Fig.7(c))可知，膜的热降解过程可分为2个阶段。首先，在250~350 ℃的温度下，分解聚氨酯链中不稳定的氨基甲酸酯键。在这一阶段，聚氨酯薄膜的热稳定性随着氨基甲酸酯官能团的增加而降低。由于ESO-PEG500的羟值只有83.54 mg KOH/g，扩链剂DMPA的羟基含量换算为羟值为837.28 mg KOH/g，因此，从PEGPU1至PEGPU3，随着植物油基多元醇含量的增加，相同质量聚氨酯膜中，形成的氨基甲酸酯键越少，导致聚氨酯的失重逐渐降低。在第2阶段，350~450 ℃的降解与植物油基多元醇的链断裂有关[19]。因此，随着ESO-PEG500含量增加，聚氨酯薄膜的热失重逐渐增大，热稳定性降低。

防污植物油基水性聚氨酯膜的抗黏附性能初步采用摇瓶震荡法（尼龙膜为对照样）表征，通过平板计数得到涂膜对革兰氏阳性菌（*S.aureus* M4，*S.aureus* S45-极易形成生物膜）、革兰氏阴性菌*E.coli* DH 5α/p253抗黏附效果。3种细菌均能以较高的黏附率黏附于尼龙膜和PEGPU0表面，引入ESO-PEG500防污多元醇后，聚氨酯膜表面黏附细菌数明显降低，对

革兰氏阴性菌菌*E.coli* DH 5α/p253的抗黏附率超过80%,特别是对2种*S.aureus*的抗黏附率大于95%(Fig.7(d))。表明引入ESO-PEG500可有效提高聚氨酯膜的抗细菌黏附能力,且随着ESO-PEG500含量的增加,抗细菌黏附能力有明显的增加。

3 结论

本文通过羟基开环环氧大豆油,成功在植物油脂肪酸侧链上偶联上了不同长度的PEG防污基团,合成了4种不同羟值的植物油基防污多元醇(ESO-PEG150,ESO- PEG350,ESO- PEG500 和 ESO-PEG750)。通过结构设计、反应要素优化、合成控制与产物结构分析,同时考虑原料成本,确定了MPEG开环环氧大豆油的最优开环工艺,羟基与环氧摩尔比为1.5:1,滴完ESO继续反应15 min。所得的植物油基防污多元醇羟值范围在77.17～120.20 mg KOH/g,将其定量引入水性聚氨酯侧链中得到植物油基水性聚氨酯涂层。结果表明,该涂层对革兰氏阴性菌菌*E.coli* DH 5α/p253的抗黏附率超过80%,特别是对2种*S.aureus*的抗黏附率大于95%,均具有良好的防污性能,对生物质资源的高附加值利用具有重要意义,在生物医用材料领域将有巨大发展潜力。

参考文献:

[1] Dong C, Xin W, Luo Y. Synthesis and application of a cationic waterborne polyurethane fixative using quaternary ammonium diol as a chain extender[J]. RSC Advances, 2018, 8: 42041-42048.

[2] Park S, Kim H, Yang S B, *et al*. A polysaccharide- based antibacterial coating with improved durability for clear overlay appliances[J]. ACS Applied Materials & Interfaces 2018, 10: 17714-17721.

[3] Bigham A, Saudi A, Rafienia M, *et al.* Electrophoretically deposited mesoporous magnesium silicate with ordered nanopores as an antibiotic- loaded coating on surface- modified titanium[J]. Materials Science and Engineering: C, 2019, 96: 765-775.

[4] Silva E, Ferreira O, Ramalho P, *et al*. Eco- friendly non- biocide-release coatings for marine biofouling prevention[J]. Science of the Total Environment, 2019, 650: 2499-2511.

[5] Xia Y, Larock R C. Vegetable oil- based polymeric materials: synthesis, properties, and applications[J]. Green Chemistry, 2010, 12: 1893-1909.

[6] Zhang Y, He X, Ding M, *et al.* Antibacterial and biocompatible cross- linked waterborne polyurethanes containing gemini quaternary ammonium salts[J]. Biomacromolecules, 2018, 19: 279-287.

[7] Ding M, Li J, He X, *et al*. Molecular engineered super-nanodevices: smart and safe delivery of potent drugs into tumors [J]. Advanced Materials, 2012, 24: 3639-3645.

[8] Madbouly S A, Xia Y, Kessler M R. Rheological behavior of environmentally friendly castor oil- based waterborne polyurethane dispersions[J]. Macromolecules, 2013, 46: 4606-4616.

[9] Xiao Y, Fu X, Zhang Y, *et al*. Preparation of waterborne polyurethanes based on the organic solvent-free process[J]. Green Chemistry, 2016, 18: 412-416.

[10] Ma L, Song L, Wang H, *et al*. Synthesis and characterization of poly(propylene carbonate) glycol-based waterborne polyurethane with a high solid content[J]. Progress in Organic Coatings, 2018, 122: 38-44.

[11] Zhang Y, Ge T, Li Y, *et al.* Anti- Fouling and anti- biofilm performance of self- polishing waterborne polyurethane with gemini quaternary ammonium salts[J]. Polymers, 2023, 15: 317.

[12] Zhang C, Ding R, Kessler M R. Reduction of epoxidized vegetable oils: a novel method to prepare bio- based polyols for polyurethanes[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2014, 35: 1068-1074.

[13] Liu L, Lu J, Zhang Y. *et al.* Thermosetting polyurethanes prepared with the aid of a fully bio- based emulsifier with high bio- content, high solid content, and superior mechanical properties[J]. Green Chemistry, 2019, 21: 526-537.

[14] Zhang C, Madbouly S A, Kessler M R. Biobased polyurethanes prepared from different vegetable oils[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7: 1226-1233.

[15] Zhang C, Xia Y, Chen R, *et al*. Soy- castor oil based polyols prepared using a solvent- free and catalyst- free method and polyurethanes therefrom[J]. Green Chemistry, 2013, 15: 1477.

Preparation and Anti Fouling Performance of Plant Oil-Based Polyol Waterborne Polyurethane

Tao Ge[1,2], Ruoling Liu[2], Chujiang Luo[2], Rongze You[2], Jinlin Lu[2], Xueting Chang[1], Yansheng Yin[2], Yi Zhang[2]

(*1. College of Marine Science and Engineering, Shanghai Maritime University, Shanghai 201306, China; 2. Guangdong Key Laboratory of Materials and Equipment in Harsh Marine Environment, College of Marine Engineering, Guangzhou Maritime University, Guangzhou 510725, China*)

ABSTRACT: Traditional polymer anti fouling materials mostly come from petrochemical resources, which are non renewable and environmentally friendly. Research on renewable, widely sourced, and low-cost plant oils waterborne polyurethane has been extensive. There are many researches, but the development difficulty is relatively high, and it is not widely used. Therefore, the development of high-value plant oils materials has important practical significance. In this paper, polyethylene glycol monomethyl ether (MPEG) with different molecular weight was coupled to the side chains of plant oil fatty acids by epoxy ring opening reaction of soybean oil. The ring opening efficiency and structure reaction products were characterized by FT-IR, GPC, and ^{1}H-NMR, and the hydroxyl value was determined by standard titration method. The optimal ring opening process for MPEG epoxidized soybean oil was determined, the mole ratio of hydroxyl to epoxy groups is 1.5:1, and after dropping ESO, the reaction continues or 15 min. The hydroxyl value range of the obtained vegetable oil-based anti fouling polyol is 77.17~120.20 mg KOH/g. Series of anti-fouling waterborne polyurethane coatings synthesized from the obtained plant oil-based antifouling polyol were simply prepared by introducing polyurethane structure. The results show that the coating has good antifouling performance for Gram-positive and Gram-negative bacterial strains, as well as bacteria that are easy to form biofilms. The successful preparation of these polyols from plant oil is of great significance for the high-value utilization of biomass resources.

Keywords: epoxy soybean oil; polyethylene glycol methyl ether; plant oil; anti fouling polyols; ring opening; waterborne polyurethane